

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040673

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/48

(21)Application number : 2001-229700

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.07.2001

(72)Inventor : NAKANISHI TAKEFUMI
IKEDA JUNJI
KONDO MAKOTO

(54) HIGH STRENGTH ZIRCONIA SINTERED COMPACT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To significantly improve transverse rupture strength of a zirconia sintered compact.

SOLUTION: In the high strength zirconia sintered compact containing zirconia as a main ingredient and 15-45 wt.% alumina, and the occupancy of a crystal phase of a tetragonal system and a cubic system among total crystal is $\geq 90\%$. A ratio of the mean grain diameter of zirconia crystal grain in the sintered compact to the mean grain diameter of both the zirconia crystal grain and alumina crystal grain is 0.95-1.00, and the mean grain diameter of the zirconia crystal grain is $\geq 0.25 \mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40673
(P2003-40673A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 4 B 35/48

識別記号

F I
C 0 4 B 35/48

データベース*(参考)
C 4 G 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-229700(P2001-229700)

(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001.7.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 中西 健文

滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀蒲生工場内

(72) 発明者 池田 潤二

滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀蒲生工場内

(72) 発明者 近藤 誠

滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀蒲生工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度ジルコニア質焼結体

(57) 【要約】

【課題】ジルコニア質焼結体の抗折強度を飛躍的に向上させること。

【解決手段】ジルコニアを主成分とし、アルミナを15～45重量%の割合で含有し、ジルコニアの全結晶相のうち正方晶と立方晶の結晶相が90%以上を占める高強度ジルコニア質焼結体において、前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径との比を0.95～1.00とし、かつ上記ジルコニア結晶粒子の平均粒径を0.25 μm以上とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジルコニアを主成分とし、アルミナを15～45重量%の割合で含有し、かつジルコニアの全結晶相のうち正方晶と立方晶の結晶相が90%以上を占める高強度ジルコニア質焼結体であって、前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径との比が0.95～1.00であり、かつ上記ジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25 μ m以上であることを特徴とする高強度ジルコニア質焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミナを含有した高強度ジルコニア質焼結体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セラミック部材の中でも耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性等の点で優れた特性を有するとともに、圧倒的に安価でかつ工業的に有用な材料としてアルミナ質焼結体が使用されており、例えば、ディスクバルブ、ベアリングボール、ペーンポンプのペーン、プランジャーポンプのプランジャーロッド等の摺動部材や粉碎部材、また切削、研磨工具、さらには生体用補綴部材など様々な用途で使用されている。

【0003】しかしながら、アルミナ質焼結体は上述のような優れた特性を有する反面、ジルコニア質焼結体や窒化珪素質焼結体などの他のセラミック焼結体に比べて抗折強度が低いことから、高い応力のかかる部分に安定して使用することができなかった。

【0004】そこで、高強度材料としてジルコニア質焼結体が用いられることがあり、特に、抗折強度が必要な用途には、アルミナを含有した高強度ジルコニア質焼結体が用いられている。ジルコニア結晶粒子のマトリックス中に数十重量%（20～40%）のアルミナ結晶粒子を分散させるとより高強度な複合体が得られる。これはマイクロクラックに対してジルコニア結晶粒子が正方晶から単斜晶へ変態することと、ジルコニアとアルミナの熱膨張係率のミスマッチによる残留応力が存在することでマイクロクラックが効果的に遮蔽されるためであると考えられる。通常のジルコニア質焼結体でもその抗折強度は最大で1400MPa程度であり、これに対して工業的に利用されているアルミナを含有した高強度ジルコニア質焼結体の抗折強度は1800MPa程度であった。因みに、上記アルミナを含有した高強度ジルコニア質焼結体においてアルミナ結晶粒子の平均粒径はジルコニア結晶粒子の平均粒径よりかなり大きく、ジルコニア結晶粒子の平均粒径に比べて2倍以上の平均粒径であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば、人工股関節の骨頭部材のように非常に大きな応力受

ける部位に用いるジルコニア質焼結体としては、より大きな抗折強度を持った高強度ジルコニア質焼結体が望まれている。それは、ジルコニアは生体内で用いても生体組織に対する毒性がほとんどない生体材料だからである。生体用としては、概ね2000MPaを超える抗折強度であれば、生体内高荷重部位で使用しても破壊の恐れがほとんどなくなる。そこで、本発明はジルコニア質焼結体の抗折強度を飛躍的に向上させることを目的とするものである。

10 【0006】

【課題を解決するための手段】上記従来技術の課題を解決するため本発明の高強度ジルコニア質焼結体は、ジルコニアを主成分とし、アルミナを15～45重量%の割合で含有し、かつジルコニアの全結晶相のうち正方晶と立方晶の結晶相が90%以上を占める高強度ジルコニア質焼結体であって、前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径との比が0.95～1.00であり、かつ上記ジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25 μ m以上であることを特徴とする。かかる構成によれば、アルミナの含有率が15～45重量%のジルコニア質焼結体において平均粒径を上記範囲に設定したので、ジルコニア質焼結体に高い抗折強度をもたらす応力誘起変態を起こそうとするジルコニア結晶粒子のエネルギーが高くなる一方で、これを阻害しようとするアルミナ結晶粒子のエネルギーが低くなる。したがって上記応力誘起変態が起こりやすい組織状態であるので、抗折強度が非常に大きい。ジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25 μ m未満のとき、結晶粒子の表面積が小さく、上記応力誘起変態を起こそうとするジルコニア結晶粒子のエネルギーが不十分となる。また前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径との比が0.95以下のとき、上記応力誘起変態を起こそうとするジルコニア結晶粒子のエネルギーに対して、これを阻害しようとするアルミナ結晶粒子のエネルギーが大きくなり、十分な応力誘起変態が起こりにくくなる。これに対して、前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径との比が1.00より大きいとき、アルミナとジルコニアの熱膨張係数の違いにより無視できない内部応力（アルミナは圧縮応力、ジルコニアは引っ張り応力）が発生する。そして、引っ張り応力過多となり、その結果、抗折強度の低下につながる。なお、アルミナの含有率が15重量%未満の場合、アルミナ結晶粒子の存在による残留応力の寄与が不十分となり抗折強度があまり向上しない。これに対して、アルミナ含有率が45重量%より大きい場合、アルミナ結晶粒子の存在がジルコニア結晶粒子の応力誘起変態を抑える方向に働いてしまうため抗折強度が

あまり向上しない。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳述する。

【0008】本発明の高強度ジルコニア質焼結体（以下、ジルコニア質焼結体と略称する）は、ほぼ全体が正方晶と立方晶の結晶相を有する微細なジルコニア質焼結体中の粒界にアルミナを分散してなる。上記焼結体中、ジルコニアの全結晶相のうち正方相と立方相の結晶相が90%以上を占める。これは、正方晶と立方晶の結晶相*10

ジルコニアの全結晶相に占める正方晶と立方晶の比（%）

$$= \frac{I_{t+c}(101)}{I_m(1-11) + I_m(111) + I_{t+c}(101)}$$

$I_{t+c}(101)$: 正方晶 (101) ジルコニア及び/又は立方晶 (101) ジルコニアのピーク強度
 $I_m(1-11)$: 単斜晶 (1-11) ジルコニアのピーク強度
 $I_m(111)$: 単斜晶 (111) ジルコニアのピーク強度

【0010】ところで、走査型電子顕微鏡（SEM）による反射電子像を画像解析すると、アルミナ質焼結体中のジルコニア結晶粒子は白色に見え、アルミナ結晶粒子は黒色又は灰色に見える。なお、画像解析において、白色に見える結晶粒子がジルコニアであるかどうかは、波長分散型X線マイクロアナライザー分析（EPMA）により定性分析し、その元素を同定すれば良い。また、ジルコニア質焼結体に含まれるジルコニア結晶粒子の平均粒径を0.25μm以上とし、かつ前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径との比を0.95～1.00とすることが重要である。これは、ジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25μm未満であると、ジルコニア結晶粒子が小さくなり過ぎるためジルコニアの応力誘起変態が発生せず2000MPaを越える抗折強度を実現することができないからである。また、前記焼結体中のジルコニア結晶粒子のみの平均粒径とこのジルコニア結晶粒子と前記アルミナ結晶粒子とを合わせた全体の平均粒径（以下、焼結体の平均粒径という）との比が0.95～1.00の範囲外である場合、強度低下を招き2000MPaを越える抗折強度を得ることができない。次に、本発明に係る高強度ジルコニア質焼結体の製造方法について説明する。本発明に係る高強度ジルコニア質焼結体の原料は共沈法により得ることが出来る。原料粉末として、イットリア/ジルコニアのモル比が2/98～7/93の範囲であることを特徴とする混合粉末と、アルミナの粉末を均質に混合した粉末を用いる。次に、得られた原料粉末に、溶媒及びバインダーを添加して混練乾燥することにより造粒体を作製し、この造粒体を一軸加圧成形法、泥しょう鑄込み法、等軸加圧成形法、射出成形法など通常のセラミック成形法により所定形状に成形したあと大気雰囲気あるいは

*が90%未満であると、正方相ジルコニアが相変態したとしても、既存の単斜晶に存在するマイクロクラックにより、焼結体の抗折強度を向上させることが出来ないからである。なお、正方晶と立方晶の結晶相の割合は、X線回折法にて測定することができる。すなわち、X線回折により単斜晶ジルコニアのピーク強度と正方晶ジルコニアと立方晶ジルコニアのピーク強度を測定し、数1に示す式から算出すれば良い。

【0009】

【数1】

は水素雰囲気中や窒素雰囲気中にて焼成する。この時、焼成温度が1350℃未満では、焼結性が不十分であるために緻密化することができず、1650℃より高くなると、粒成長を促進させてしまうため、いずれも得られたジルコニア質焼結体の抗折強度を2000MPaより高くすることができない。このため、焼成温度は1350℃～1650℃の温度範囲とする。

【0011】次にガラスなどの高温で軟化するカプセルに封入し、高温静水圧焼成（以下、HIP処理という）を行う。HIP処理の条件は不活性雰囲気中で行い、温度は1200℃～1600℃、圧力は190MPa以上が好ましい。

【0012】このとき、イットリアはジルコニア結晶粒子内に固溶し、ジルコニア結晶粒子の一部を構成する。

【0013】なお上記HIP処理は、好ましくは1475℃～1575℃の温度で行うことがよい。

【0014】以上、本発明の実施形態例を説明したが本発明はこの実施形態に限定されるものではない。発明の目的を逸脱しない限り任意の形態とすることができる。

【0015】例えば、材料組成として、イットリア、ジルコニア、アルミナ以外の任意のものを添加してもよい。その場合、ジルコニア結晶粒子及びアルミナ結晶粒子以外に結晶粒子があったとしても、その結晶粒子は平均粒子径の計測に含める必要はない。

【0016】

【実施例】（実施例）以下、本発明の具体例について説明する。

【0017】共沈法により表1に示す組成の原料粉末を得た。この原料粉末にバインダーと溶媒としての水を添加して混練乾燥することにより造粒体を作製し、該造粒体を型内に充填して冷間静水圧成形法により円柱状に成形したあと、この成形体を1350℃～1450℃の大

気雰囲気中にて焼成し、さらに表1に示す温度によりHIP処理することにより、アルミナを含有してなるジルコニア質焼結体を得た。

*

*【0018】

【表1】

試料No.	Al2O3 (wt%)	ZrO2 (wt%)	HIP(℃)	Al2O3 (μm)	ZrO2 (μm)	焼結体の平均粒径	ZrO2 平均粒径と焼結体の平均粒径の比	抗折強度 (MPa)
*1	15	85	1350	0.25	0.18	0.19	0.92	1520
*2	15	85	1425	0.29	0.22	0.23	0.94	1600
3	15	85	1500	0.30	0.26	0.27	0.97	2180
4	15	85	1575	0.31	0.31	0.31	1.00	2030
*5	15	85	1650	0.38	0.56	0.52	1.07	1650
*6	45	55	1350	0.22	0.18	0.20	0.89	1340
*7	45	55	1425	0.24	0.21	0.23	0.92	1660
8	45	55	1475	0.26	0.25	0.26	0.98	2030
9	45	55	1500	0.29	0.27	0.28	0.95	2020
*10	45	55	1575	0.32	0.29	0.30	0.94	1670
*11	45	55	1650	0.48	0.43	0.46	0.94	1650
*12	60	40	1350	0.27	0.17	0.24	0.70	1440
*13	60	40	1425	0.23	0.19	0.22	0.88	1530
*14	60	40	1500	0.30	0.23	0.28	0.80	1620
*15	60	40	1575	0.33	0.26	0.31	0.83	1610
*16	60	40	1600	0.36	0.35	0.36	0.97	1650
*17	60	40	1650	0.57	0.44	0.53	0.84	1600

1) ZrO2の重量は安定化剤のイットリアの重量も含む。

2) 試料No.の前の*は本発明範囲外を示す。

【0019】これらのジルコニア質焼結体の表面に研磨加工を施して中心線平均粗さ(Ra)0.2μmの鏡面に仕上げ、その表面の反射電子像を走査型電子顕微鏡にて撮影し、インターセプト法によりジルコニア結晶粒子の平均粒径とアルミナ結晶粒子の平均粒径、並びに焼結体の平均粒径とジルコニア結晶粒子の平均粒径の比を求めた。これらの結果を表1に示す。ジルコニアの結晶状態について確認するため、X線回折により正方晶と立方晶ジルコニアのピーク強度と単斜晶ジルコニアのピーク強度をそれぞれ測定し、上記数1の式により正方晶と立方晶の結晶相の割合を測定したところ、99.5%と、焼結体中におけるジルコニアの大部分が正方晶及び又は立方晶のジルコニアであった。

【0020】さらに、ジルコニア質焼結体に切削加工を施して3mm×4mm×40mmの角柱体を製作し、JIS R 1601に準拠して、3点曲げ抗折強度を測定した。この結果を表1に示す。

【0021】表1に示すように本発明範囲内の試料3、4、8、9はすべて抗折強度2000MPaを超えている。

【0022】試料1、2、6、7、12、13、14はジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25μm未満であり、本発明の範囲から外れる。これら試料の抗折強度は1700MPaを下まわっていた。また、試料5、10、11、15、17はジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25μm以上であるものの、本発明範囲内のジルコニア結晶粒子の平均粒径と焼結体の平均粒径の比が

0.95～1.00の範囲から外れていた。これらの試料も抗折強度1700MPaを下まわっていた。試料16はジルコニア結晶粒子の平均粒径が0.25μm以上で、かつジルコニア結晶粒子の平均粒径と焼結体の平均粒径の比が0.95～1.00の範囲内であったが、抗折強度1700MPaを上回ることにはなかった。上記の結果から、ジルコニア質焼結体にアルミナを15～45重量%含み、ジルコニアの平均粒径が0.25μm以上であって、かつジルコニア結晶粒子の平均粒径と焼結体の平均粒径の比が0.95～1.00のときに非常に高い抗折強度が得られた。これにより従来工業的に使用されてきたジルコニア質焼結体では得られなかった2000MPaという非常に高い抗折強度を得ることが可能である。これに対して、本発明範囲外のものは抗折強度向上の十分な効果が見られなかった。

【0023】

【発明の効果】以上のように、本発明の高強度ジルコニア質焼結体によれば、アルミナの含有率が15～45重量%のジルコニア質焼結体において結晶粒子の平均粒径を上記範囲に設定したので、ジルコニア質焼結体に高い抗折強度をもたらす応力誘起変態を起こそうとするジルコニア結晶粒子のエネルギーが高くなる一方で、これを阻害しようとするアルミナ結晶粒子のエネルギーが低くなる。したがって上記応力誘起変態が起こりやすい組織状態であるので、抗折強度が非常に大きい。例えば、人工関節の骨頭部材のような高負荷状況にさらされる箇所において信頼性よく使用することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA12 AA29 BA18 BA20 CA01
CA04